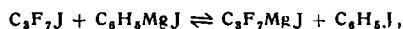


Ebenso wie die Perfluoralkyl-magnesium-Verbindungen durch eine Austauschreaktion mit Magnesiumhalogeniden gewonnen werden:



erhält man auch Trifluormethyl-lithium aus Methyl-lithium:



Die Ausbeute beträgt in diesem Beispiel nur 20%; mit Heptafluorjodpropan lassen sich jedoch 80% Ausbeute erzielen:



Die Lithium-Verbindungen sind ungefähr ebenso reaktionsfähig wie die Magnesium-Verbindungen. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß sie bei der Überführung in Silicium-Verbindungen sehr viel bessere Ausbeuten liefern:



### Ausblick

Die hier gegebene Übersicht sollte diese neue Seite der Fluor-Chemie nur kurz skizzieren. Die Chemie der genannten Verbindungen wurde keineswegs gründlich diskutiert. Gegenstand der vorliegenden Zusammenfassung sollte es vielmehr nur sein, den Fortschritt, der auf diesem speziellen Gebiet der Fluor-Chemie gemacht wurde, zu beleuchten und es dem Vorstellungsvermögen des Lesers zu überlassen, welche Möglichkeiten sich künftig daraus

ergeben. Die organische Chemie der Fluorverbindungen ist ja eben erst erschlossen worden. Die letzten Jahre brachten jedoch, sowohl in anorganischer wie in organischer Hinsicht, immer mehr die Erfahrung, daß wir zweifellos an der Schwelle zu einem in sich abgeschlossenen Zweig der Chemie stehen, zu reizvollen, neuartigen Erkenntnissen, die letzten Endes weitreichende Auswirkungen für die Industrie und unser tägliches Leben haben werden.

Die dem vorliegenden Aufsatz zugrunde liegenden Arbeiten wurden an der Universität von Cambridge, England, von dem Verfasser und seinen Kollegen, denen er an dieser Stelle dankt, ausgeführt. Besonderer Dank für lange und erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Trifluormethyl-Derivate des Phosphors, Arsens, Antimons und Selens gebührt Prof. H. J. Emeléus, der die Forschungen auf diesem Gebiet mitgeleitet hat. Weiteren Anteil an den genannten Themen und sonstigen Untersuchungen, die Erwähnung fanden, hatten die Studenten F. W. Bennett, G. R. A. Brandt, A. F. Clifford, J. W. Dale, H. K. El-Shamy, J. Jander, J. M. Kidd, J. Moss, R. C. Paul, E. G. Walschewski und B. West. Die wichtigsten Hinweise auf frühere Veröffentlichungen findet man unter J. Chem. Soc. (London) 1948, 2188; 1949, 2856, 2948, 2953; 1950, 1966, 2878, 3617; 1951, 102, 584, 603; 1952, 2198, 2552, 3423, 4259; 1953, 1552, 1565, 1748, 1757, 2075, 2372, 3219, 3607, 3761, 4172; 1954, 881, 912, 919.

Eingeg. am 10. April 1954 [A 594]  
(Übersetzt von Dr. H. R. Hensel)

## Physikalisch-chemische Eigenschaften des Fluors

Von Prof. Dr. E. WICKE und Dr. E. U. FRANCK

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Im folgenden wird ein Überblick über die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Fluors nach neueren Bestimmungen gegeben, wobei vor allem die Dissoziationsenergie, die Brechzahl, die elektrische Polarisierbarkeit, die Zähigkeit und der Molekeldurchmesser sowie die Wärmeleitfähigkeit und Dissoziationsgeschwindigkeit der Fluor-Moleköl behandelt werden. Außerdem werden einige Eigenschaften des festen und flüssigen Fluors sowie die Elektronenaffinität und die chemische Aggressivität besprochen.

Vor 140 Jahren erkannten Ampère und Davies als Erste die wahre chemische Natur des Fluorwasserstoffs, und vor etwa 70 Jahren konnte Moissan<sup>1)</sup> zum ersten Male gasförmiges Fluor in nachweisbarer Menge durch Elektrolyse flüssigen Fluorwasserstoffs darstellen. Unsere Kenntnis der Chemie der anorganischen Fluor-Verbindungen ist bis heute vergleichbar geworden mit der der übrigen Halogene. Seit im Lauf des letzten Krieges wasserfreier Fluorwasserstoff und elementares Fluor großtechnisch erzeugte und transportable Produkte geworden sind, ist auch die Zahl der organischen Fluor-Verbindungen derart angestiegen, daß ein eigenes Nomenklatursystem für diese Stoffgattung nötig wurde<sup>2-4)</sup>.

Mit dieser raschen Entwicklung hat die Erforschung der grundlegenden physikalisch-chemischen Eigenschaften des Fluors zeitweilig nicht Schritt halten können. So waren

noch vor vier Jahren die Werte einer Reihe von Stoffkonstanten, die im Falle des Stickstoffs, Sauerstoffs und der höheren Halogene längst gesichert sind, für das Fluor nur ungenau oder gar nicht bekannt<sup>5)</sup>. Als Beispiele seien die Dichte im flüssigen Zustand, die Brechzahl des Gases und die gaskinetischen Eigenschaften erwähnt, sowie die Dissoziationsenergie der Moleköl und die Elektronenaffinität der Atome.

In einer Reihe von Forschungsstätten ist in den letzten Jahren an der Ausfüllung dieser Lücken gearbeitet worden. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit soll im folgenden ein Überblick über die neuen Erkenntnisse gegeben werden, wie sie etwa seit dem Erscheinen der von Simons 1950 herausgegebenen Monographiensammlung<sup>6)</sup> erhalten wurden.

### I. Dissoziationsenergie der Fluor-Moleköl

#### a) Entwicklung bis 1950

Die bei den übrigen Halogenen so erfolgreichen spektroskopischen Methoden zur direkten Ermittlung der Dissoziationsenergie führten beim Fluor bisher nicht zum Ziel.

<sup>1)</sup> H. Moissan: Das Fluor und seine Verbindungen, dtsh. Ausg. Verlag M. Krayn, Berlin 1900.  
<sup>2)</sup> „Fluorine Chemistry“, Symposium, Ind. Engng. Chem. 39, 236 / 1434 [1947] (Märzheft).  
<sup>3)</sup> H. J. Simons: Fluorine Chemistry, Academic Press, New York 1950, Vol. I.  
<sup>4)</sup> C. Slessor u. S. R. Schram: Preparation, Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluorine Compounds, New York 1951.

An Hand eines Potentialmuldenschemas für das Jod, Bild 1, sei kurz an diese Methoden erinnert. Durch Absorption vom Grundzustand aus tritt eine Folge diskreter

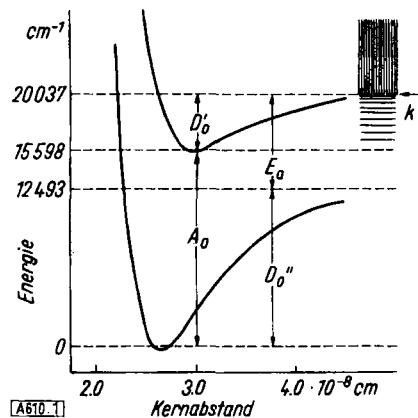


Bild 1

Potentialmuldenbild des  $^3\Pi_g^+ \leftarrow ^1\Sigma^+$ -Übergangs beim Jod. Rechts schematisch das Absorptionsspektrum, mit der Bandenfolge unterhalb der kontinuierlichen Absorption oberhalb der Konvergenzstelle K (Dissoziationsgrenze des angeregten Zustandes)

Banden auf, die zur Konvergenzgrenze hin zusammenrücken, jenseits welcher das Kontinuum beginnt. Die energetische Lage der Konvergenzgrenze K wird einmal bestimmt durch die Energiestufe  $A_0$  des 0-0-Überganges und die Dissoziationsenergie  $D'_0$  des angeregten Zustandes, zum andern durch die Dissoziationsenergie  $D''_0$  des Grundzustandes und die Anregungsenergie  $E_a$  eines der bei der Dissoziation entstehenden Halogenatome:

$$D'_0 = D''_0 + A_0 - E_a. \quad (1)$$

Die  $E_a$ -Werte sind die Dublettabstände  $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$  im Grundzustand der Halogenatome (J: 21,7; Br: 10,5; Cl: 2,52; F: 1,16 kcal/mol). Dieses Schema der Photodissociation gilt auch für gemischte Halogenmoleküle, doch läßt sich dabei bisher nicht voraussagen, welches der beiden Atome angeregt entsteht; beim  $\text{JCl}$  und  $\text{JBr}$  ergab sich empirisch, daß hier jeweils das leichtere Atom angeregt ist.

Diese Möglichkeit scheitert beim Fluor daran, daß hier außer einer sich von 2300 bis 3500 Å erstreckenden kontinuierlichen Absorption (vgl. Bild 2) bisher keine vom Grundzustand ausgehenden diskreten Bandenzüge beobachtet werden konnten. Anläßlich der Vermessung dieser kontinuierlichen Absorption stellten von Wartenberg und Mitarb.<sup>5)</sup> auf Grund der damals bekannten Daten der Halogene fest, daß die Wellenlängendifferenzen zwischen dem Maximum der kontinuierlichen Absorption und der Konvergenzgrenze vom  $\text{J}_2$  zum  $\text{Cl}_2$  mit abnehmender Molmasse linear zunehmen. Hieraus extrapolierten sie die Konvergenzgrenze des Fluors zu 4500 Å, entsprechend einer Dissoziationsenergie von  $D_0(\text{F}_2) = 63$  kcal/mol. Dieser Wert, der erwartungsgemäß über der Dissoziationsenergie des Chlors (57,2 kcal/mol) lag, galt über zehn Jahre lang als der zuverlässigste. Eine seiner stärksten Stützen lag darin, daß er mit Hilfe des Born-Haberschen Kreisprozesses (vgl. S. 704) für die Elektronenaffinität des Fluoratoms  $A_J(\text{F}) = 94$  kcal/mol lieferte und damit dem Fluor die höchste Elektronenaffinität aller Elemente zuschrieb, wie man es angesichts seines extrem elektronegativen Charakters erwartete.

Eine neue Situation entstand, als während des Krieges von Wahrhaftig<sup>6)</sup> und unabhängig von Schmitz und Schu-

macher<sup>7)</sup> die Bandenabsorption des Chlorfluorids gemessen und die Konvergenzgrenze des  $^3\Pi_g \leftarrow ^1\Sigma^+$ -Übergangs zu  $21508 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt wurde. Für die Dissoziationsenergie des  $\text{ClF}$  ergab sich hieraus  $D_0(\text{ClF}) = 60,3$  bzw. 58,9 kcal/mol, je nachdem, ob bei der Photodissociation mit angeregten  $\text{F}^-$  oder  $\text{Cl}$ -Atomen gerechnet wurde. Damit läßt sich auch die Dissoziationsenergie des Fluors erhalten:

$$D_0(\text{F}_2) = 2 D_0(\text{ClF}) + 2 \Delta H_{\text{Bo}}(\text{ClF}) - D_0(\text{Cl}_2), \quad (2)$$

wenn man außerdem noch die Bildungsenthalpie  $\Delta H_{\text{Bo}}$  des  $\text{ClF}$  kennt. Diese war etwa zur gleichen Zeit durch kalorimetrische Messung der direkten Bildungsreaktion  $\text{F}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ClF}$  zu  $\Delta H_{\text{Bo}}(\text{ClF}) = -11,6 \pm 0,4$  kcal/mol bestimmt worden<sup>8, 9)</sup>. Für die Dissoziationsenergie des Fluors folgte daraus  $D_0(\text{F}_2) = 40,2^{10)}$  bzw. 37,4 kcal/mol (der erste Wert bei angeregtem F, der zweite bei angeregtem Cl)<sup>11)</sup>.

Einen Hinweis darauf, daß solche niedrigen Werte nicht unvernünftig sind, ergab neben einigen Abschätzungen und Plausibilitätsbetrachtungen<sup>10, 12)</sup> eine Auswertung des durch von Wartenberg<sup>6)</sup> gemessenen Frequenzverlaufs der kontinuierlichen Absorption des  $\text{F}_2$ <sup>13)</sup>. Unter der Voraussetzung, daß dieser Absorption nur ein angeregter Zustand zuzuordnen ist (sehr wahrscheinlich  $^1\Pi$ ), läßt sich aus der Absorptionskurve mit Hilfe der Eigenfunktion der Grundschwingung der Potentialverlauf dieses angeregten Zustandes innerhalb des bei der Absorption durchmessenen Frequenzbereiches rekonstruieren. Bild 2 zeigt das Ergebnis;

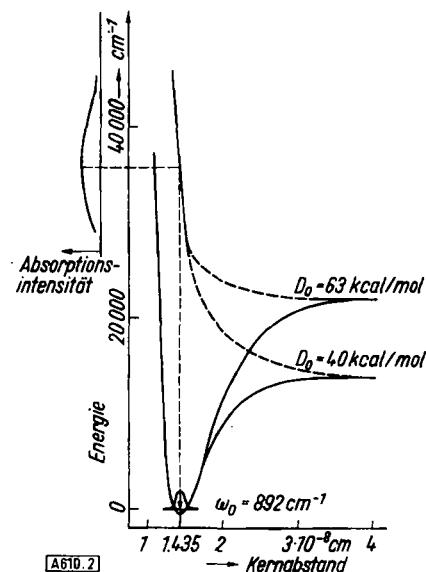


Bild 2

Auswertung der kontinuierlichen Absorption des Fluors (oben links) zur Konstruktion der Potentialkurve (Abstoßungsgast) des betreffenden angeregten Zustandes<sup>13)</sup>

für die Grundschwingung des  $\text{F}_2$  wurde hierbei der aus den Raman-Messungen von Andryschuk<sup>14)</sup> folgende Wert von  $\omega_0(\text{F}_2) = 892 \text{ cm}^{-1}$  benutzt. Die beiden Potentialmulden des Grundzustandes sind Morse-Funktionen für die beiden zur Diskussion stehenden Werte 63 und 40 kcal/mol der Dissoziationsenergie. Die gestrichelt eingezeichnete Extrapolation des rekonstruierten Potentialastes

<sup>5)</sup> H. Schmitz u. H.-J. Schumacher, Z. Naturforsch. 2a, 359 [1947].  
<sup>6)</sup> E. Wicke, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen math.-physik. Kl. IIa, 1946, 89.

<sup>7)</sup> In der kalorimetrischen Bombe läßt sich ein Gemisch von  $\text{Cl}_2$  und  $\text{F}_2$  mit einem elektrischen Funken leicht zünden und reagiert explosionsartig ab; die  $\text{Cl}_2 - \text{F}_2$ -Flamme erreicht bei stöchiometrischem Mischungsverhältnis und Atmosphärendruck eine Maximaltemperatur von 1300 °C.

<sup>8)</sup> A. Eucken u. E. Wicke, Naturwiss. 37, 233 [1950].  
<sup>11)</sup> Durch Umsetzung von  $\text{ClF}$  mit  $\text{NaCl}$  erhielten H. Schmitz u. H.-J. Schumacher kalorimetrisch  $\Delta H_{\text{Bo}}(\text{ClF}) = -15 \pm 0,5$  kcal/mol und damit  $D_0(\text{F}_2) = 30,6$  bzw. 33,4 kcal/mol. Z. Naturforsch. 2a, 362 [1947].

<sup>12)</sup> M. G. Evans, E. Warhurst u. E. Whittle, J. chem. Soc. [London] 1950, 1524.  
<sup>13)</sup> E. Wicke u. E. Thilo: Aktuelle Probleme der Physikalischen Chemie, Berlin 1953, S. 97.

<sup>14)</sup> D. Andryschuk, J. chem. Physics 18, 233 [1950].

<sup>5)</sup> H. von Wartenberg, G. Sprenger u. J. Taylor, Z. physik. Chem., Bodensteinfestband 1937, 61.  
<sup>6)</sup> L. Wahrhaftig, J. chem. Physics 10, 248 [1942].

ist offensichtlich zwangsläufig zu  $D_0 = 40$  kcal/mol möglich. Daß es sich hier um einen reinen Abstoßungsast handelt, wurde durch quantenmechanische Rechnungen von *Schlögl*<sup>15)</sup> wahrscheinlich gemacht.

An Stelle des ClF wurden auch andere Fluoride zur indirekten Ermittlung von  $D_0$  ( $F_2$ ) herangezogen. So benutzten *Caunt* und *Barrow*<sup>16)</sup> die Gl. (2) analoge Beziehung:

$$\frac{1}{2} D_0(F_2) = D_0(MeF) + \Delta H_{Bo}(MeF) + \Delta H_{vo}(MeF) - \Delta H_{vo}(Me), \quad (3)$$

um aus der Bildungsenthalpie  $\Delta H_{Bo}$  (MeF) und der Sublimationsenthalpie  $\Delta H_{vo}$  (MeF) fester Metallfluoride sowie aus der Dissoziationsenergie  $D_0$  (MeF) im Gaszustand und der Sublimationsenthalpie  $\Delta H_{vo}$  (Me) des Metalls die Dissoziationsenergie des  $F_2$  zu ermitteln. Mit RbF, CsF und TlF wurden Werte um 45 und 50 kcal/mol erhalten, doch sind die energetischen Daten hier wesentlich unsicherer als beim ClF.

Tabelle 1 bringt eine Übersicht der vorangehend besprochenen Ergebnisse zusammen mit den im folgenden beschriebenen Neubestimmungen. Eine vollständigere Zusammenstellung der älteren Angaben (bis 1949) findet sich in der Monographiensammlung von *Simons*<sup>8)</sup> (dort S. 327).

Autoren	$D(F_2)$	Methode
<i>v. Wartenberg, Sprenger</i>		
<i>u. Taylor</i> <sup>6)</sup> 1931	63,3	Extrapolation
<i>Wahrhaftig</i> <sup>8)</sup> 1942	<63	optischer Daten
<i>Schmitz u. Schumacher</i> <sup>7)</sup>	{ 30,6	nach Gl. (2) (ClF)
1947	{ 33,4	nach Gl. (2) (ClF)
<i>Eucken u. Wicke</i> <sup>10)</sup> 1950	40,2	nach Gl. (2) (ClF)
<i>Evans, Warhurst</i> u.		
<i>Whittle</i> <sup>12)</sup> 1950	37 ± 8	nach Gl. (2) (ClF)
<i>Caunt u. Barrow</i> <sup>16)</sup>	{ 50 ± 6	nach Gl. (3) (RbF, CsF)
1949/50	{ ≤ 45	nach Gl. (3) (TlF)
<i>Doescher</i> <sup>17)</sup> 1952	38 (900 °K)	gasthermometrisch
<i>Nat. Bur. Stand.</i> <sup>18)</sup> 1952	36,5 ± 1	kritische Sichtung aller bisherigen Werte; Umrechnung der Angabe Doeschers auf 0 °K
<i>Wise</i> <sup>19)</sup> 1952	39,9 ± 0,8 (298 °K)	Effusionsmethode
<i>Wicke u. Fritz</i> <sup>20)</sup> 1953	37 ± 2	Explosionsmethode

Tabelle 1

Bisherige Angaben für die Dissoziationsenergie des Fluors (in kcal/mol bei 0 °K, falls nichts anderes vermerkt)

## b) Neubestimmungen

Drei thermische Methoden haben in den letzten Jahren die Frage nach der Dissoziationsenergie des Fluors zugunsten der niedrigeren Werte entschieden: die Explosionsmethode, die gasthermometrische Messung und die thermische Effusion.

Die Explosionsmethode<sup>20)</sup> beruht auf dem von *Pier*<sup>21)</sup> entwickelten Verfahren zur Bestimmung der mittleren spezifischen Wärme von Gasen bei hohen Temperaturen. Dabei werden die Gase mit Hilfe einer explosionsartig verlaufenden Umsetzung bekannter Reaktionsenergie spontan aufgeheizt und aus den gemessenen Explosionsdrücken die erreichten Maximaltemperaturen ermittelt. Im vorliegenden Falle wurde dem aufzuheizenden Fluor soviel Wasserstoff beigemischt, daß die Reaktionsenergie der HF-Bildung die Temperatur bis zu erheblicher Dissoziation des überschüssigen Fluors steigerte. Aus den erreichten Maximaldrücken ließ sich der Energieverbrauch durch diese Dissoziation berechnen.

Bild 3 zeigt eine Skizze der benutzten Apparatur. Die Gase wurden in einer innen vernickelten Stahlkugel gemischt und in deren Zentrum elektrisch gezündet. Eine in die Kugelwand eingebaute

<sup>15)</sup> *F. Schlögl*, Z. Physik 131, 505 [1952].

<sup>16)</sup> *A. D. Caunt u. R. F. Barrow*, Nature [London] 164, 753 [1949]; Trans. Faraday Soc. 46, 154 [1950].

<sup>17)</sup> *R. N. Doescher*, J. chem. Physics 20, 330 [1952].

<sup>18)</sup> *Nat. Bur. Stand. Rep.* 1453 v. 1, 2, 1952.

<sup>19)</sup> *H. Wise*, J. Chem. Physics 20, 927 [1952].

<sup>20)</sup> *E. Wicke u. H. Fritz*, Z. Elektrochem. 57, 9 [1953].

<sup>21)</sup> *M. Pier*, Z. Elektrochem. 15, 536 [1909].

Kondensator-Meßdose nahm den Druckverlauf auf; er wurde nach Verstärkung registriert. Dabei ergab sich, daß reine  $H_2$ - $F_2$ -Mischungen mit starken Druckstößen detonieren statt zu explodieren. Durch Zugabe von Fluorwasserstoff sowie von Argon zum Ausgangsgemisch ließen sich die Detonationen jedoch dämpfen und normale Explosions mit glattem Druckverlauf erzielen.

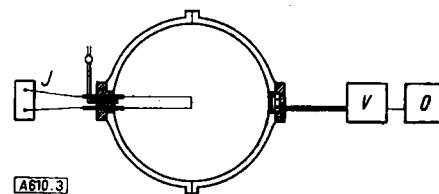


Bild 3

Versuchsanordnung zur Explosionsmethode. Stahlkugel mit Gaszulauf und Zündvorrichtung (links), Kondensator-Meßdose (rechts). J = Funkeninduktor, V = Verstärker, O = Oszilloskop

Einen Überblick über das Explosionsverhalten aller untersuchten Gasgemische vermittelt Bild 4. Die Koordinaten sind hier so gewählt, daß Punkte auf der Winkelhalbierenden reine  $H_2$ - $F_2$ -Gemische darstellen, und der Fremdgasanteil mit Annäherung an die Abszisse zunimmt. Die gestrichelt eingezeichnete Gerade trennt das Gebiet der Detonationen von dem der Explosions. Hierach ist im wesentlichen der Molenbruch des Wasserstoffs im Ausgangsgemisch für das Eintreten der Detonation maßgebend. Dies ist insofern verständlich, als mit dem  $H_2$ -Anteil die erreichten Maximaltemperaturen und Maximaldrücke ansteigen und damit auch die vor der Brennfläche durch adiabatische Kompression der unverbrannten Gase thermisch erzeugte H-Atomkonzentration zunimmt.

Von den in Bild 4 mit 2 und 3 bezeichneten glatten Explosions mit Argon-Zusatz sind in Bild 5 die registrierten

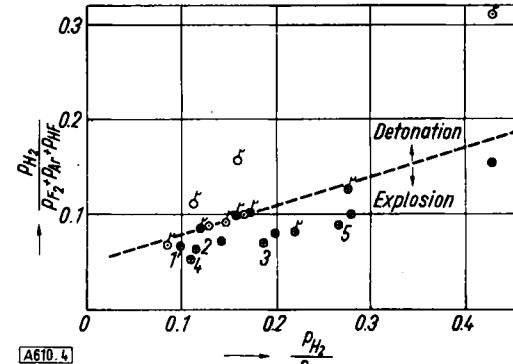


Bild 4

Übersicht über das Reaktionsverhalten reiner sowie HF- und Ar-haltiger, Fluor-reicher  $H_2$ - $F_2$ -Gemische<sup>20)</sup>. (Detonationen sind durch Fähnchen an den betreffenden Versuchspunkten gekennzeichnet)

- $p_i$  = Partialdruck der Komponente i im Ausgangsgemisch
- =  $H_2$ - $F_2$ -Mischungen ohne Inertgas
- = mit HF-Zusatz
- = mit Ar-Zusatz
- = mit HF- und Ar-Zusatz

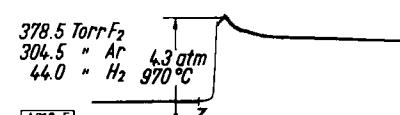
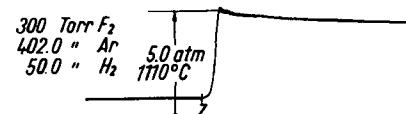


Bild 5

Druck-Zeit-Verlauf von  $H_2$ - $F_2$ -Explosionen mit Ar-Zusatz (Versuch Nr. 2 und 3 von Bild 4). Z = Zeitpunkt der Zündung

Druck-Zeit-Kurven wiedergegeben. Aus dem gemessenen Maximaldruck, den Ausgangsdrucken und der Ausgangstemperatur konnte die Maximaltemperatur sowie der hierbei erreichte Dissoziationsgrad und die Dissoziationsenergie des  $F_2$  thermodynamisch berechnet werden<sup>22)</sup>. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Maximaltemperatur adiabatisch (d. h. ohne Wärmeverluste) erreicht wird und daß sich bei dieser Temperatur das  $F_2$ -Dissoziationsgleichgewicht einstellt. Die erste Voraussetzung wurde durch analoge Messungen mit  $H_2$ - $Cl_2$ -Explosionen auf Grund der bekannten Dissoziationsenergie des  $Cl_2$  nachgeprüft, die zweite kann ebenfalls als weitgehend erfüllt gelten, da bei den fünf ausgewerteten  $H_2$ - $F_2$ -Ar-Explosionen (Nr. 1 bis 5 von Bild 4), mit  $F_2$ -Dissoziationsgraden von 0,18 bis 0,77 (Maximaltemperatur von 1175 bis 1452 °K) die sich ergebenden  $D_0(F_2)$ -Werte nur um  $\pm 2$  kcal/mol unsystematisch streuen. Unter sorgfältiger Abschätzung aller Fehlermöglichkeiten ergab sich aus den fünf ausgewerteten Explosionsmessungen ein Mittelwert von  $D_0(F_2) = 37 \pm 2$  kcal/mol.

Die gasthermometrische Bestimmung wurde von Doescher<sup>17)</sup> als Differentialmethode durchgeführt.

Von zwei gleichgroßen bei gleicher Temperatur in einem elektrischen Ofen befindlichen Nickel-Zylindern (234 cm<sup>3</sup>, 486 bis 838 °C) wurde der eine mit etwa 0,75 atm Stickstoff, der andere mit dem gleichen Druck Fluor gefüllt. Zur Druckmessung dienten Bourdon-Manometer mit Monel-Spiralen und ein mit fluoriertem Öl gefülltes Differential-U-Rohr-Manometer. Nach Druckeinstellung und Beobachtung des Fluorverbrauchs durch die Reaktion mit der Wand des Nickel-Gefäßes (bei 842 °C  $F_2$ -Druckabfall um 6 Torr/h) wurde die Temperatur schnell gesenkt, im allg. auf 500 °C, und der sich dort einstellende Druck des  $F_2$  und  $N_2$  gemessen. Ohne jede Korrektur besteht zwischen diesen Drucken die Beziehung:

$$p_{F_2} (1 + \alpha_T) = p_{N_2} (1 + \alpha_0), \quad (4)$$

wenn  $\alpha_T$  den  $F_2$ -Dissoziationsgrad bei der Einfülltemperatur T und  $\alpha_0$  denjenigen nach der Abkühlung des Ofens bedeuten. Korrigiert wurden die Einflüsse des schädlichen Volumens der Zuleitungen und Manometer, des Fremdgasgehaltes im benutzten Fluor (1,7 %) und des Fluor-Angriffs auf die Nickel-Wand. Um diesen Angriff gering zu halten, wurde in der beschriebenen Weise nur bei abfallender Temperatur gemessen.

Daß diese gasthermometrische Methode überhaupt zum Erfolg führte, ist, wie Doescher<sup>17)</sup> angibt, nur einem glücklichen Zufall zu verdanken. Zunächst gelang es nicht, Nickel-Gefäß durch Vorfluorierung bei höheren Temperaturen gegen weiteren Fluor-Angriff genügend resistent zu machen. Erst als ein so vorbehandeltes Gefäß, nachdem es mehrere Wochen teils mit Fluor gefüllt, teils offen beiseite gestanden hatte, wieder verwendet wurde, ergab sich, daß es dabei gegen Fluor erheblich resisternt geworden war. Nach weiteren Vorfluorierungen konnte es schließlich für die beschriebenen Messungen verwendet werden<sup>23)</sup>.

Für die Dissoziationsenergie des Fluors erhielt Doescher innerhalb des durchmessenen Temperaturbereichs Werte von 37,7 bis 39 kcal/mol; Nat. Bur. Standards<sup>18)</sup> gibt nach Umrechnung auf 0 °K:  $D_0(F_2) = 36,5 \pm 1$  kcal/mol an.

Die Effusionsmethode wandte Wise<sup>19)</sup> an, indem er aus einem 0,19 mm weiten Loch eines Nickel-Gefäßes Fluor ins Vakuum ausströmen ließ. Das Nickel-Gefäß stand mit einem Pyrex-Glaskolben in Verbindung, der Fluor bei 10<sup>-4</sup> Torr enthielt. Die Ausströmungsgeschwindigkeit berechnet sich zu:

$$\dot{m} = p F \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \frac{1 + (\sqrt{2} - 1)\alpha}{1 + \alpha} \text{ g/sec}, \quad (5)$$

<sup>22)</sup> Die thermodynamischen Funktionen des HF und  $F_2$  sind bei L. G. Cole, M. Farber u. G. W. Elverum, J. chem. Physics 20, 586 [1952], tabelliert, die Normalenthalpie der HF-Bildung wurde zu  $\Delta H_B = -64,2$  kcal/mol angesetzt, vgl. W. A. Roth, Z. Elektrochem. 50, 107 [1944].

<sup>23)</sup> Über wesentlich weniger erfolgreiche Messungen nach dieser Methode berichten P. W. Gilles u. J. L. Margrave, J. chem. Physics 27, 381 [1953].

wobei F den Lochquerschnitt, p den Gasdruck vor dem Loch, M die Molmasse des  $F_2$  und  $\alpha$  den Dissoziationsgrad des  $F_2$  bei der Ausströmungstemperatur T bedeuten. Es wurde durch den Druckabfall im Pyrex-Kolben bei Ausströmtemperaturen zwischen 250 und 400 °C gemessen. Die hieraus erhaltene Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrades bzw. der Gleichgewichtskonstante lieferte für die Dissoziationsenergie des Fluors  $39,9 \pm 0,8$  kcal/mol bei 25 °C, entsprechend  $D_0(F_2) = 38,9 \pm 0,8$  kcal/mol.

Die Ergebnisse dieser drei thermischen Methoden entscheiden somit übereinstimmend zugunsten einer niedrigen Dissoziationsenergie des Fluors und bzgl. der beiden hier zur Diskussion stehenden Werte (37,4 und 40,2 kcal/mol, vgl. S. 702) mit überwiegender Gewißheit für:

$$D_0(F_2) = 37,4 \pm 1 \text{ kcal/mol}.$$

Es ist dies der Wert, der sich aus der Bildungsenthalpie  $\Delta H_{B0}$  ( $ClF$ ) =  $-11,6 \pm 0,4$  kcal/mol<sup>24)</sup> und der optisch ermittelten Dissoziationsenergie des  $ClF$  nach Gl. (2) ergibt, wenn man bei dieser Dissoziation die Entstehung angeregter  $Cl^-$  und normaler F-Atome annimmt [ $D_0(ClF) = 58,9$  kcal/mol]. Es entsteht somit hier, im Gegensatz zum  $JCl$  und  $JBr$ , das schwerere Atom im angeregten Zustand.

## II. Elektronenaffinität des Fluor-Atoms

Die Elektronenaffinität einer Partikel X ist bekanntlich die Abtrennenergie eines Elektrons aus dem Ion  $X^-$ , bezogen auf den idealen Gaszustand bei 0 °K; im vorliegenden Falle:  $F^- \rightarrow F + e$ ,  $\Delta H = A_j^-(F)$ . Der zuverlässigste Weg zur Ermittlung von  $A_j^-(F)$  ist bis heute der indirekte über den Born-Haberschen Kreisprozeß:

$$A_\Phi = \Delta H_{B0}(MeF) - \Delta H_{vo}(Me) - \frac{1}{2} D_0(F_2) - A_j^+(Me) + A_j^-(F). \quad (6)$$

Mit Hilfe der Gitterenergie  $A_\Phi$  von Alkalifluoriden (MeF) und der Ionisierungsarbeit  $A_j^+$  des betreffenden Alkalimetalls sowie thermochemischen Daten [Bezeichnungen wie in Gl. (3)] stellt er einen Zusammenhang zwischen  $A_j^-(F)$  und  $D_0(F_2)$  her. Die auf elektrostatischer Grundlage berechneten Gitterenergien<sup>25)</sup> stimmen mit den aus der rechten Seite von Gl. (6) zu gewinnenden Werten sehr gut überein, wie Eucken<sup>26b)</sup> gezeigt hat, wenn man dort  $D_0(F_2) = 63$  kcal/mol nach von Wartenberg und  $A_j^-(F) = 94$  kcal/mol (s. u.) setzt. Hiernach gilt:

$$A_j^-(F) - \frac{1}{2} D_0(F_2) = 62,5 \pm 2 \text{ kcal/mol}, \quad (6a)$$

wobei die Fehlerbreite die Unsicherheit der übrigen in Gl. (6) eingehenden Größen berücksichtigt, und mit  $D_0(F_2) = 37,4$  kcal/mol:

$$A_j^-(F) = 81,2 \pm 2 \text{ kcal/mol}.$$

In der Reihe der Elektronenaffinitäten:

$H^-$	$OH^-$	$O^-$	$F^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$J^-$	
16,5	45	53,5	81	87	81	72	kcal/mol

steht das Fluor somit keineswegs an der Spitze, sondern unmittelbar benachbart dem Brom.

Die bisherigen Versuche zur direkten Bestimmung von  $A_j^-(F)$  mögen, da letzter Endes nicht befriedigend, hier nur kurz erwähnt werden. Die Beobachtung der langwelligen Grenze der kontinuierlichen Absorption thermisch dissoziierter Alkalihalogenid-Dämpfe durch von Angerer und Müller<sup>27)</sup> ergab für die

<sup>24)</sup> Das hier benutzte Ergebnis der kalorimetrischen Bestimmung wurde durch Explosionsmessungen von  $Cl_2$ - $F_2$ -Mischungen bestätigt, die  $-11,7 \pm 0,5$  kcal/mol ergaben, vgl.<sup>28)</sup>.

<sup>25)</sup> M. L. Huggins, J. chem. Physics 5, 143 [1937].

<sup>26)</sup> A. Eucken: Lehrbuch d. Chemischen Physik, 3. Aufl., Akadem. Verlagsges. Leipzig; a) Bd. II, 1, S. 390 [1950]; b) Bd. II, 2 S. 552 [1949].

<sup>27)</sup> E. von Angerer u. A. Müller, Physik. Z. 26, 643 [1925].

höheren Halogene die richtigen oben aufgeführten Werte [vgl.<sup>28a</sup>], für das Fluor jedoch 94 kcal/mol<sup>29</sup>). Ebenso lieferte die Messung des Verhältnisses von Kationen- zu Anionenstrom aus einem Molekularstrahl von Alkalihalogenid-Dämpfen, der auf einen glühenden Wolfram-Draht auftraf, für Cl und Br befriedigende Resultate, für A<sup>-</sup>(F) jedoch ebenfalls 94 kcal/mol<sup>30, 31</sup>). Diese Ergebnisse stützten somit nach Gl. (6a) den von Wartenbergschen Wert für D<sub>0</sub>(F<sub>2</sub>). — Die oben für die höheren Halogene angegebenen A<sup>-</sup>-Werte wurden aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von Elektronen- zur Anionenemission eines Wolfram-Drahtes erhalten, der in einer stark verdünnten Atmosphäre des betreffenden Halogens glühte, vgl.<sup>28a</sup>). Versuche von Metlay und Kimball<sup>32</sup>), die Elektronenaffinität des Fluors nach dieser Methode zu messen, schlugen wegen des chemischen Angriffs bzw. der Adsorption des Fluors an der Oberfläche des Wolfram-Drahtes fehl<sup>33</sup>.

### III. Brechzahl und elektrische Polarisierbarkeit der Fluormoleköl

Die mittlere Polarisierbarkeit  $\bar{\alpha}$  der Fluor-Moleköl ist ein Kennzeichen für die „Festigkeit“ bzw. „Starrheit“ seiner Elektronenhülle. Man erhält  $\bar{\alpha}$  aus der Brechzahl  $n_r$  des Gases nach Clausius-Mosotti:

$$(n_r - 1) \frac{2}{3} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_L \bar{\alpha} = 2,54 \cdot 10^{25} \bar{\alpha} = \mathfrak{R}, \quad (7)$$

wobei M die Molmasse,  $\rho$  die Dichte und  $N_L$  die Loschmidt'sche Zahl bedeuten.  $\mathfrak{R}$  bezeichnet die Molrefraktion.

Eine ältere Brechzahlmessung von Cuthbertson und Prideaux<sup>34</sup>) in einer einfachen Anordnung mit Fluor-Proben, die zu etwa einem Drittel durch N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> unreinigt waren, ergab den Wert  $(n_r - 1) = 195 \cdot 10^{-6}$  für 760 Torr und 0 °C bei NaD-Licht. Kürzlich wurde die Bestimmung in einem Zeiß-Interferometer mit gereinigtem strömendem Fluor wiederholt, welches nur noch 3% Sauerstoff enthielt<sup>35</sup>). Der geringfügige Einfluß zusätzlicher Verunreinigungen, die durch langsame Korrosion des Küvetenglasses entstanden, konnte durch Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit korrigiert werden. Hieraus folgte  $n_r - 1 = (214 \pm 2) \cdot 10^{-6}$  für NaD-Licht unter Normalbedingungen.

Vergleicht man die Polarisierbarkeit oder die Molrefraktion des Fluors mit den Werten anderer Gase, so ergibt sich, daß F<sub>2</sub> nach He, Ne und H<sub>2</sub> die kleinste Polarisierbarkeit aller gasförmigen Elemente besitzt und sich seine Elektronenhülle demnach als besonders starr und dicht gepackt erweist:

H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Ar
0,79	1,76	1,60	1,27	4,61	$1,63 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

$$\mathfrak{R} = 2,02 \quad 4,47 \quad 4,06 \quad 3,22 \quad 11,8 \quad 4,14 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Kanda<sup>36</sup>) bestimmte die Dielektrizitätskonstante flüssigen Fluors am Siedepunkt (85,02 °K) zu 1,51 und errechnete daraus eine Molpolarisation von 5,02 cm<sup>3</sup>, die in diesem Falle nahezu gleich  $\mathfrak{R}$  sein sollte. Die Abweichung von dem oben angegebenen Wert beruht zum größeren

<sup>28a)</sup> Landolt-Börnstein: Physik-chem. Tabellen, 6. Auflg. a) Ionisierungsspannungen u. Elektronenaffinitäten, Bd. I, 1 [1950], S. 211; b) Valenzenergien u. Trennungsenergien, Bd. I, 2, S. 23 [1951].

<sup>29)</sup> Diese Untersuchung wurde jedoch von L. A. Müller, Ann. Physik 82, 39 [1927], sowie von J. Franck, H. Kuhn u. G. Rölfson, Z. Physik 43, 155 [1927], einer eingehenden Kritik unterzogen.

<sup>30)</sup> N. Ionov u. V. Dubelskii, Fiz. Zhur. 10, 1248 [1940], N. Ionov, C. R. Acad. Sci. URSS 28, 512 [1940].

<sup>31)</sup> Nach Gilles und Margraves<sup>32</sup>) widersprechen jedoch die am KF durchgeführten Messungen von Ionov und Dubelskii<sup>30</sup>) nicht dem vorausgehend angegebenen niedrigeren Wert von A<sup>-</sup>(F).

<sup>32)</sup> M. Metlay u. G. E. Kimball, J. chem. Physics 16, 779 [1948].

<sup>33)</sup> Nach Kenntnis der F<sub>2</sub>-Dissoziationsmessungen von Doescher<sup>17</sup>) berechneten R. B. Bernstein u. M. Metlay, J. chem. Physics 19, 1612 [1951], aus diesen Messungen nachträglich A<sup>-</sup>(F) = 82,2 ± 3,9 kcal/mol.

<sup>34)</sup> C. Cuthbertson u. E. B. R. Prideaux, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 205, 319 [1906].

<sup>35)</sup> E. U. Franck, Naturwiss. 41, 37 [1954].

<sup>36)</sup> E. Kanda, Bull. chem. Soc. Japan 12, 469 [1937].

Teil darauf, daß Kanda für die Dichte des flüssigen Fluors beim Siedepunkt einen um 25% zu kleinen Wert einsetzte (vgl. S. 707). Aus der neu bestimmten Brechzahl im Gaszustand ergibt sich die Dielektrizitätskonstante flüssigen Fluors beim Siedepunkt zu 1,43.

### IV. Zähigkeit und Molekeldurchmesser

Da die Kraftfelder der Elektronenhüllen nach außen nicht scharf begrenzt sind, bedarf es zunächst einer Definition des Durchmessers der Moleköl im Gaszustand. Dazu wählt man eine geeignete Funktion, welche die beim zentralen Stoß zweier Teilchen auftretende potentielle Energie der zwischenmolekularen Wechselwirkung E mit dem gegenseitigen Abstand der Teilchen verknüpft. Für viele einfache Moleköl hat sich der Potentialansatz von Lennard-Jones bewährt:

$$E = 4 \epsilon_m \left[ \left( \frac{d_0}{d} \right)^{12} - \left( \frac{d_0}{d} \right)^6 \right]. \quad (8)$$

Die Überlagerung des Abstoßungs- und Anziehungsgliedes führt zu dem in Bild 6 dargestellten charakteristischen Verlauf der potentiellen Energie zweier Teilchen beim Stoß (Potentialmulde der Tiefe  $\epsilon_m$ ).  $d_0$  ist derjenige

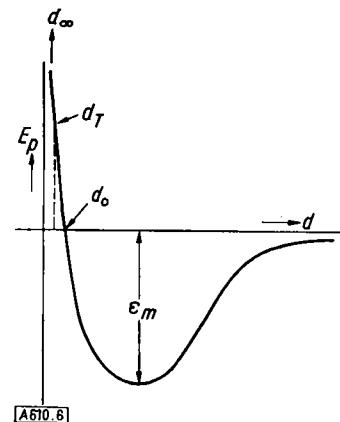


Bild 6  
Abhängigkeit der potentiellen Energie  $E_p$  zweier Teilchen beim Stoß vom gegenseitigen Schwerpunktsabstand  $d$

Teilchenabstand, bei dem die gegenseitige potentielle Energie nach durchlauferter Potentialmulde gleich null wird. Bei niedriger Temperatur, d. h. geringer mittlerer Translationsgeschwindigkeit der Teilchen, liegt deren „Wirkungsdurchmesser“ beim Stoß etwa bei  $d_0$ . Bei hohen Temperaturen ist der Wirkungsdurchmesser kleiner (z. B.  $d_T$  in Bild 6). Die ältere Gleichung von Sutherland

$$d_{\text{eff}} = d_{\infty} (1 + C/T)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

benutzt dagegen einen effektiven Wirkungsdurchmesser  $d_{\text{eff}}$ , der bei hohen Temperaturen in einen Grenzwert  $d_{\infty}$  übergeht ( $C = \text{Sutherland-Konstante}$ ). Sowohl  $d_0$  als auch  $d_{\infty}$  dienen zur Kennzeichnung der Größe annähernd kugelförmiger Moleköl.

Den wichtigsten experimentellen Zugang zu  $d_0$  und  $d_{\infty}$  bietet die Zähigkeit im Gaszustand  $\eta$ , und ihre Temperaturabhängigkeit:

$$\eta(T) = A (V/W) T^{1/2} d_0^{-2}, \quad (10)$$

$$\text{oder } \eta(T) = B (T + C)^{-1} T^{3/2} d_{\infty}^{-2}. \quad (11)$$

Darin bedeuten A, B und C temperaturunabhängige Konstanten. Gl. (11) benutzt den Sutherland-Ansatz, Gl. (9), während Gl. (10) die von Hirschfelder und Mitarbb.<sup>37</sup>) un-

<sup>37)</sup> J. O. Hirschfelder, R. B. Bird u. E. L. Spotz, J. chem. Physics 16, 968 [1948]; Chem. Rev. 44, 205 [1949].

ter Verwendung des (12:6)-Potentialmodells der intermolekularen Wechselwirkung berechneten und als Funktion von  $\epsilon_m/kT$  tabellierten Stoßintegrale (V/W) enthält.

Die Zähigkeit gasförmigen Fluors bestimmte erstmals *Kanda*<sup>38</sup>) zwischen 87 und 273 °K. Seine Meßergebnisse lassen sich durch die bei gasförmigen Elementen sonst gut bestätigte Gl. (10) nicht darstellen<sup>37</sup>). Nach Fortlassen einiger sich besonders schlecht einfügender Meßpunkte berechneten *Whalley* und *Schneider*<sup>39</sup>) hieraus einen  $d_0$ -Wert für  $F_2$ , der etwa gleich dem des  $N_2$  ist. Um dieses unerwartete Ergebnis zu prüfen, wurde die Zähigkeit gasförmigen Fluors in einem größeren Temperaturbereich neu bestimmt<sup>40</sup>). Dazu diente die Methode der schwingenden Scheibe<sup>41</sup>) in einem gänzlich aus verschmolzenem Quarz gefertigten Apparat. Die Zähigkeit wurde dabei aus dem logarithmischen Dekrement der Torsionsschwingungen der an einem 30- $\mu$ -Quarzfaden hängenden Quarzscheibe erhalten.

Bild 7 zeigt die Meßergebnisse. Sie lassen sich innerhalb der 1 bis 2% betragenden Fehlerbreite durch Gl. (10) darstellen und liefern den  $d_0$ -Wert der Tabelle 2. Zum Vergleich sind die Durchmesser ähnlicher Moleküle angeführt,

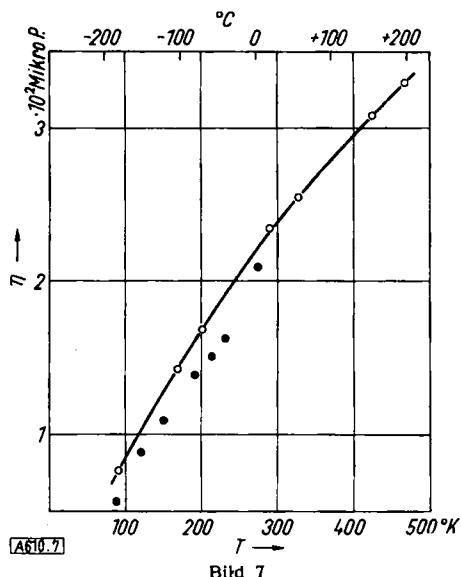


Bild 7

Die Zähigkeit von Fluorgas abhängig von der Temperatur.  
○ = neue Messungen, *Franck* und *Stöber*<sup>40</sup>)  
● = Ergebnisse von *Kanda*<sup>38</sup>)

ausgleichende Kurve berechnet nach *Hirschfelder* und Mitarb.<sup>42</sup>)

ebenso die  $d_\infty$ -Werte, die sich aus der Auswertung nach der älteren *Sutherland*-Gleichung, Gl. (11), ergeben. Weiterhin bringt die Tabelle die ebenfalls aus der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit gewonnenen  $\epsilon_m$ -Werte (bezogen auf die *Boltzmann*-Konstante  $k$ ), welche die Tiefe der Potentialmulden in Bild 6 angeben, sowie die *Sutherland*-Konstanten  $C$ . Eingeklammert stehen beim  $F_2$  die entsprechenden Resultate aus den Zähigkeitswerten *Kandas*.

	$N_2$	$O_2$	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$
$d_0$ [Å] n. Gl. (10)	3,68	3,43	3,37 (3,63)	4,12	4,47
$d_\infty$ [Å] n. Gl. (11)	3,22	3,02	2,96 (3,18)	3,68	3,80
$\epsilon_m/k$ [°K] .....	92	113	112 (115)	357	410
$C$ [°K] .....	105	125	123 (129)	351	533

Tabelle 2

Gaskinetische Daten des Fluors und anderer zweiatomiger Gase aus Zähigkeitsmessungen<sup>40</sup>)

<sup>38</sup>) *E. Kanda*, Bull. chem. Soc. Japan 12, 463 [1937].  
<sup>39</sup>) *E. Whalley* u. *W. G. Schneider*, J. chem. Physics 20, 657 [1952].  
<sup>40</sup>) *E. U. Franck* u. *W. Stöber*, Z. Naturforsch. 7a, 822 [1952].  
<sup>41</sup>) *H. Braune*, *R. Basch* u. *W. Wenzel*, Z. physik. Chem. Abt. A 137, 176, 447 [1928].

Kürzlich ermittelten *White*, *Hu* und *Johnston*<sup>42</sup>) den zweiten Virialkoeffizienten  $B$  der Zustandsgleichung

$$pV = RT + Bp \quad (12)$$

für Fluor zwischen 80 und 300 °K durch Messung der Gasdichte bei Atmosphärendruck. Einige der erhaltenen  $B(T)$ -Werte sind zusammen mit denjenigen für Stickstoff und Sauerstoff in Tabelle 3 zusammengestellt.

	300 °K	200 °K	100 °K	80 °K
$F_2$	-19	-49	-202	-385
$N_2$	-4	-35	-161	-251
$O_2$	-16	-42	-170	-339

Tabelle 3. Zweiter Virialkoeffizient des Fluors [cm<sup>3</sup>/mol] im Vergleich zu  $N_2$  und  $O_2$

Daraus berechneten die Autoren, ebenfalls mit Hilfe der *Lennard-Jones*-Potentialfunktion, Gl. (8), für  $F_2$ -Moleküle  $d_0 = 3,61 \pm 0,04$  Å und  $\epsilon_m/k = 121 \pm 3$  °K. Da sich jedoch Fluor bei Normaldruck und 300 °K nahezu wie ein ideales Gas verhält und auch bei tieferen Temperaturen die Abstoßungskräfte der Moleküle nur geringen Einfluß auf die Größe von  $B$  haben, so ist gerade zur Bestimmung des Molekeldurchmessers die Auswertung von Gasdichtemessungen in diesem Bereich weniger zuverlässig als der Weg über die Gaszähigkeit.

Auch aus der Dichte im flüssigen Zustand,  $\rho_f$ , lässt sich ein Wert für  $d_0$  ableiten. Bildet man für  $N_2$ ,  $O_2$  und  $Cl_2$  die Quotienten  $M/(\rho_f \cdot d_0^3)$  mit  $\rho_f$  beim Siedepunkt ( $M$  = Molmasse), so erhält man die Werte:

$$\begin{array}{lll} N_2 & O_2 & Cl_2 \\ M/(\rho_f \cdot d_0^3) & 0,683 & 0,693 \\ & & 0,650 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \end{array}$$

im Mittel also 0,675. Mit der neu bestimmten Dichte flüssigen Fluors beim Siedepunkt (85,02 °K) von  $\rho_f$  ( $F_2$ ) = 1,51 g/cm<sup>3</sup> (vgl. S. 707) folgt hieraus  $d_0$  ( $F_2$ ) = 3,34 Å.

Zur Zeit kann daher

$$d_0(F_2) = 3,37 \pm 0,04 \text{ Å}$$

als wahrscheinlichster Durchmesser der Fluor-Moleköl angesehen werden. Er wird durch die Messung der Wärmeleitung von Fluor-Gas zusätzlich gestützt (s. S. 708).

Mit Hilfe der neuen Werte für die flüssige Dichte und den molekularen Stoßdurchmesser lässt sich in der von *Stuart*<sup>43</sup>) und *Briegleb*<sup>44</sup>) angegebenen Weise ein Kälottenradius von 1,2 Å für gebundene Fluor-Atome berechnen. In die Rechnung geht der Kernabstand der  $F_2$ -Moleköl mit 1,435 Å ein<sup>45</sup>). Er ist wesentlich größer als diejenigen der  $N_2$ - und  $O_2$ -Moleküle (s. Tabelle 8), die ihrerseits größere Stoßdurchmesser als das Fluor aufweisen. Auch darin zeigt sich die besonders kleine Ausdehnung der Elektronenhülle der Fluor-Moleköl (senkrecht zur Kernverbindungsleitung).

## V. Eigenschaften des festen und flüssigen Fluors

Nach *Hu* und Mitarb.<sup>46</sup>) schmilzt Fluor bei 53,54 ± 0,2 °K mit einer Schmelzenthalpie von 121,98 cal/mol [ältere Angaben von *Kanda*<sup>47</sup>): 55,2 °K und 372 cal/mol]. Der Dampfdruck beim Tripelpunkt beträgt 1,66 Torr. — Die gleichen Autoren<sup>46</sup>) erhielten für die Dampfdruckkurve zwischen 54 und 89 °K:

$$\log_{10} P_{mm} = 7,0872 - 357,3/T - 1,316 \cdot 10^{13}/T^2.$$

Der Siedepunkt liegt danach bei 85,02 °K, die Verdampfungsenthalpie beträgt dort 1562,2 cal/mol.

<sup>42</sup>) *D. White*, *J. H. Hu* u. *H. L. Johnston*, J. chem. Physics 21, 1149 [1953].

<sup>43</sup>) *H. A. Stuart*: Physik d. Hochpolymeren; Bd. 1, S. 94 ff., Berlin 1952.

<sup>44</sup>) *G. Briegleb*: Fortschr. chem. Forsch., 1, 650 [1950].

<sup>45</sup>) *M. Rogers*, *V. Schomaker* u. *D. P. Stevenson*, J. Amer. chem. Soc. 63, 2610 [1941].

<sup>46</sup>) *J. H. Hu*, *D. White* u. *H. L. Johnston*, Cryogenic Lab., Ohio State Univ., Columbus, Ohio, Techn. Rep. 283/23, 20, 4. 1953.

<sup>47</sup>) *E. Kanda*, Bull. chem. Soc. Japan 12, 511 [1937].

Unter Verwendung der Theorie von *Lennard-Jones* und *Devonshire* für das Verhalten hochverdichteter Gase ließen *Wentorf* und Mitarbeiter<sup>48)</sup> für die kritische Temperatur die Beziehung ab:

$$T_{\text{krit}} = 1,30 \epsilon_m/k.$$

Aus den neuen Zähigkeitsmessungen (s. Bild 7) folgt  $\epsilon_m/k = 112^\circ$  und dementsprechend eine kritische Temperatur des Fluors von  $146^\circ\text{K}$ . *Cady* und *Hildebrand*<sup>49)</sup> fanden experimentell  $144^\circ\text{K}$ . *White*, *Hu* und *Johnston*<sup>50)</sup> berechneten dagegen aus dem Virialkoeffizienten  $157 \pm 4^\circ\text{K}$ .

Die Dichte flüssigen Fluors wurde kürzlich von verschiedenen Stellen in guter Übereinstimmung neu gemessen<sup>50, 51, 52)</sup>. *White*, *Hu* und *Johnston*<sup>52)</sup> fanden zwischen  $66$  und  $77^\circ\text{K}$ :

$$\rho_{\text{fl}} = 1,5127 + 0,00635 \cdot (T_s - T) \text{ g/cm}^3$$

$$(T_s = \text{Siedetemperatur} = 85,02^\circ\text{K}).$$

Durch die neuen Dichtewerte, die etwa  $25\%$  höher liegen als die früheren Ergebnisse *Kandas*<sup>53)</sup>, erhöht sich auch die von *Kanda*<sup>53)</sup> angegebene Oberflächenspannung  $\sigma$  um etwa  $50\%$ . Damit stimmen neue nach der Kapillarmethode erhaltene Werte dieser Größe von *Elverum* und *Doescher*<sup>50)</sup> sowie von *White*, *Hu* und *Johnston*<sup>52)</sup> überein. Die letztgenannten Autoren fanden:

$$\sigma = 2,65 \cdot (\rho_{\text{fl}} - \rho_{\text{gas}})^4 \text{ dyn/cm}$$

zwischen  $66$  und  $80^\circ\text{K}$ . Daraus folgt für die *Eötvösche Konstante* ein normaler Wert von  $2,0$  bis  $2,2$  erg/grad. Nach einer Ausflußmethode ermittelten diese Autoren<sup>52)</sup> zwischen  $69$  und  $81^\circ\text{K}$  auch die Temperaturabhängigkeit der Viscosität  $\eta_{\text{fl}}$  und erhielten

$$\eta_{\text{fl}} = 2,43 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(196/T) \text{ Poise.}$$

Anlässlich neuer Messungen der spezifischen Wärme zwischen  $14$  und  $85^\circ\text{K}$  stellten *Hu*, *White* und *Johnston*<sup>48)</sup> einen Umwandlungspunkt bei  $45,6^\circ\text{K}$  fest, bei dem die spezifische Wärme sprunghaft ansteigt (Umwandlungsenthalpie  $\Delta H_u = 174 \text{ cal/mol}$ ). Die älteren Ergebnisse *Kandas*<sup>47)</sup> ließen diesen Sprung noch nicht erkennen. Es dürfte sich hier um die im gleichen Temperaturbereich auch beim  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  auftretende Rotationsumwandlung handeln (Tabelle 4), bei der die anharmonischen Torsionsschwingungen der Moleküle in gehemmte Rotationen um den Schwerpunkt übergehen, vgl. *Eucken*<sup>54)</sup>.

	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{F}_2$
$T_u$ ( $^\circ\text{K}$ ) .....	35,4	43,7	45,6
$\Delta H_u$ (cal/mol) .....	51,4	176	174

Tabelle 4

Umwandlungstemperaturen und -enthalpien von  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{F}_2$  im festen Zustand<sup>48)</sup>

Die spezifische Wärme nimmt beim Umwandlungspunkt des Stickstoffs sprunghaft ab, beim Sauerstoff schließt sie mit einem Knick an die Werte vor dem Umwandlungspunkt an, beim Fluor nimmt sie dagegen sprunghaft zu. Auch dieses Verhalten spricht, ebenso wie der Gang der Kernabstände und Stoßdurchmesser, für eine deutliche Abnahme der Kugelsymmetrie von  $\text{N}_2$  über  $\text{O}_2$  zum  $\text{F}_2$ .

- <sup>48)</sup> R. H. Wentorf, R. J. Buehler, J. O. Hirschfelder u. C. F. Curtiss, J. Chem. Physics 18, 1484 [1950].  
<sup>49)</sup> G. H. Cady u. J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. 52, 3839 [1930].  
<sup>50)</sup> G. W. Elverum u. R. N. Doescher, J. chem. Physics 20, 1834 [1952].  
<sup>51)</sup> S. B. Kilner, C. L. Randolph u. R. W. Gillespie, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1086 [1952].  
<sup>52)</sup> D. White, J. H. Hu u. H. L. Johnston, Cryogenic Lab., Ohio State Univ., Columbus, Ohio, Techn. Rep. 281/19, 1. 2. 1953.  
<sup>53)</sup> E. Kanda, Bull. chem. Soc. Japan 22, 473 [1937].  
<sup>54)</sup> A. Eucken, Z. Elektrochem. 45, 126 [1939].

## VI. Wärmeleitfähigkeit und Dissoziationsgeschwindigkeit gasförmigen Fluors

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit abhängig von Temperatur und Druck ist im allg. eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis von Assoziations- und Dissoziationsvorgängen in Gasen. Beim Fluor versagte das Verfahren in dieser Hinsicht aus weiter unten zu erläuternden Gründen; stattdessen lieferte es jedoch Aufschlüsse über die Geschwindigkeit der Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes.

Längs eines Temperaturgefälles stellt sich in einem dissoziierenden Gas auch ein Konzentrationsgefälle der Moleküle bzw. der Atome ein. Die Atome diffundieren in Richtung fallender Temperatur und führen dabei ihre Dissoziationsenthalpie mit sich, die sie durch Wiedervereinigung im kälteren Teil des Systems abgeben. Da die Dissoziationsenthalpie meist wesentlich größer ist als die thermischen Enthalpieanteile, können bereits kleine Dissoziationsgrade den Wärmetransport erheblich verstärken. Bei Gasen, die nach  $\text{A}_2 \rightarrow 2 \text{ A}$  dissoziieren, läßt sich die gesamte (gemessene) Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_g$  im Dissoziationsgebiet zerlegen in einen normalen Anteil  $\lambda_n$  und einen Dissoziationsanteil  $\lambda_a$ :

$$\lambda_g = \lambda_n + \lambda_a. \quad (13)$$

Der normale Anteil  $\lambda_n$  kann für ein Gemisch von Atomen und Molekülen unter der Annahme völlig gehemmter Reaktion nach gaskinetischen Ansätzen angenähert vorausberechnet werden<sup>55, 56)</sup>. Für den Dissoziationsanteil  $\lambda_a$  gilt die modifizierte Form eines schon von *Nernst*<sup>57)</sup> angegebenen Ausdrucks:

$$\lambda_a = \frac{\alpha(1-\alpha)}{2} \frac{D_p \cdot \Delta H_D^2}{R^2 T^3}, \quad (14)$$

vgl.<sup>58, 59)</sup>. Hierin bedeutet  $\alpha$  den Dissoziationsgrad,  $p$  den Gesamtgasdruck,  $\Delta H_D$  die Reaktionsenthalpie der Dissoziation bei der Temperatur  $T$  und  $D$  den Diffusionskoeffizienten des Gemisches von Atomen und Molekülen, der sich ebenfalls aus molekularen Daten näherungsweise berechnen läßt. Der Einfluß der Thermodiffusion ist in Gl. (14) seiner Geringfügigkeit wegen vernachlässigt worden, vgl. hierzu<sup>58, 60)</sup>.

Bild 8 zeigt das allgemeine Verhalten der Wärmeleitfähigkeit in dissoziierenden Gasen gemäß Gl. (13) und (14).

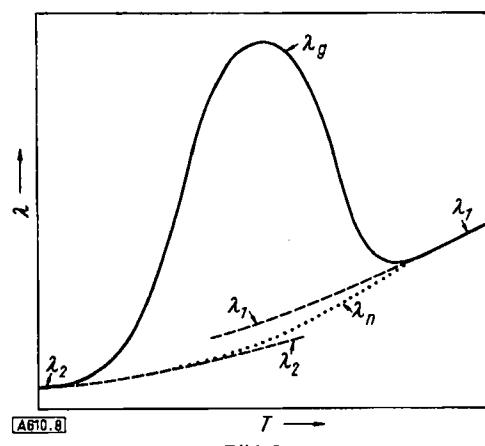


Bild 8

Schematische Darstellung der Wärmeleitfähigkeit eines nach  $\text{A}_2 \rightarrow 2 \text{ A}$  mit merklicher Reaktionsenthalpie dissoziierenden Gases in Abhängigkeit von der Temperatur.  $\lambda_g$  = gesamte,  $\lambda_n$  = "normale" Wärmeleitfähigkeit, vgl. Gl. (13),  $\lambda_a$ ,  $\lambda_1$  = Wärmeleitfähigkeiten des molekularen bzw. des atomaren Gases

<sup>55)</sup> E. U. Franck, Z. Elektrochem. 55, 636 [1951].

<sup>56)</sup> E. U. Franck, Z. physik. Chem. 207, 16 [1952].

<sup>57)</sup> W. Nernst, Ann. Phys., Boltzmann-Festschrift 1904, 904.

<sup>58)</sup> E. U. Franck u. W. Spalthoff, Z. Elektrochem. 58, 374 [1954].

<sup>59)</sup> R. Haase, Z. Naturforsch. 8a, 729 [1953].

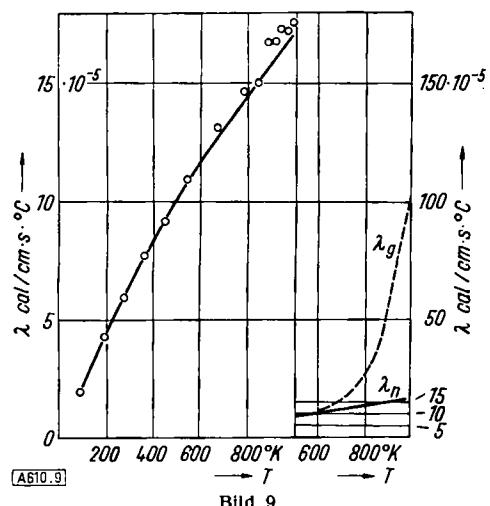
<sup>60)</sup> J. Meixner, Z. Naturforsch. 7a, 553 [1952].

Es wurde durch Messungen am  $N_2O_4$  erstmals aufgefunden<sup>61)</sup> und später verschiedentlich bestätigt, besonders deutlich z. B. am gasförmigen Fluorwasserstoff<sup>62)</sup>.

In Erwartung eines kräftigen Dissoziationsanteils, aus dem u. U. die Dissoziationsenergie des  $F_2$  hätte ermittelt werden können, wurde die Wärmeleitfähigkeit in Fluor-Gas zwischen 100 und 1000 °K bei wechselnden Drucken gemessen<sup>63, 58, 64, 65)</sup>.

Dazu diente eine Meßzelle nach dem Prinzip von *Schleiermacher*, ein senkrechttes Nickel-Rohr mit einem konzentrisch darin ausgespannten dünnen Nickel-Draht. Der Draht wurde elektrisch einige Grade über die Temperatur der Rohrwand aufgeheizt (gemessen an der Erhöhung seines elektrischen Widerstandes); die dazu erforderliche Heizleistung ergab durch Vergleich mit Ar als Eichgas die Wärmeleitfähigkeit der in der Meßzelle befindlichen Fluor-Füllung.

Der linke Teil von Bild 9 zeigt die Ergebnisse<sup>66)</sup>. Die ausgezogene Kurve entspricht dem Verlauf von  $\lambda_n$ , der mit Hilfe der Zähigkeit des Fluors (Bild 7) berechnet



Die Wärmeleitfähigkeit gasförmigen Fluors von 100 bis 1000 °K o = Meßpunkte; ausgezogene der Verlauf nach Berechnung aus den neuen Zähigkeitsmessungen (Bild 7) ohne Dissoziationsanteil. Rechts unten gestrichelt  $\lambda_g = \lambda_n + \lambda_a$  nach Gl. (13) und (14) für  $D_0(F_2) = 37 \text{ kcal/mol}$  und  $p_{F_2} + p_F$  (mittlerer Meßdruck) = 100 Torr ( $\alpha_{F_2} = 0,12$  bei 1000 °K)

wurde. Die Meßwerte stimmen bis auf diejenigen um 1000 °K mit  $\lambda_n$  überein und sind druckunabhängig. Der rechte Teil von Bild 9 bringt den berechneten Verlauf von  $\lambda_g = \lambda_n + \lambda_a$  mit  $\lambda_a$  nach Gl. (14). Aus den Teilchenmassen und Stoßdurchmessern von  $F_2$  und F ergibt sich das Produkt  $D_p$  zu  $0,2(T/273)^{1,7} (\text{cm}^2/\text{sec}) \text{ atm}$ .

Die gemessene Wärmeleitfähigkeit zeigt demnach keinen Dissoziationseffekt<sup>66)</sup>; ihre Temperaturabhängigkeit gleicht so sehr dem normalen Verhalten, z. B. des  $N_2$  oder  $O_2$ , daß sie als Bestätigung der Zähigkeitsmessungen betrachtet werden kann. Ein Anstieg auf das Mehrfache wäre zu erwarten gewesen.

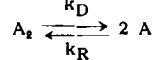
Die Ursache für das Ausbleiben des Dissoziationseinflusses auf die Wärmeleitung ist die langsame Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes<sup>68)</sup>.  $\lambda_a$  erreicht die Werte der Gl. (14) nur dann, wenn das Gasgemisch in jedem Punkt des Raumes die der dort meßbaren Tem-

<sup>61)</sup> G. Magnanini u. V. Zunino, Gazz. chim. ital. 30, I, 405 [1900].  
<sup>62)</sup> E. U. Franck u. W. Spalthoff, Naturwiss. 40, 580 [1953].  
<sup>63)</sup> G. Bauer, Diplomarbeit, Göttingen 1953.  
<sup>64)</sup> E. U. Franck u. E. Wicke, Z. Elektrochem. 55, 643 [1951].  
<sup>65)</sup> E. Wicke, Z. Elektrochem. 53, 212 [1949].  
<sup>66)</sup> Diesen Befund brachten bereits die ersten noch verhältnismäßig groben Messungen bis 1000 °C<sup>63)</sup>. Er wurde damals irrtümlich als Argument für den höheren, von Wartenbergschen Betrag von  $D_0(F_2)$  gewertet. Gegen die Meßergebnisse wandten Evans und Mitarb.<sup>12)</sup> ein, der Dissoziationseffekt der Wärmeleitung sei dadurch verdeckt worden, daß sich der Ni-Draht infolge fortschreitenden chemischen Angriffs überheizte. Durch die späteren genaueren Messungen konnte dieser Einwand widerlegt werden, vgl. insbesondere<sup>64)</sup>.

peratur entsprechende Gleichgewichtszusammensetzung besitzt oder aber, wenn die kalten und warmen Begrenzungsschichten katalytisch so aktiv sind, daß sich an ihnen die ihren Temperaturen entsprechenden Gleichgewichtsverhältnisse von Atomen zu Molekülen einstellen. Im Falle des Fluors wurde offenbar keine dieser beiden Forderungen erfüllt.

Die unzureichende Einstellgeschwindigkeit des Dissoziationsgleichgewichtes im Gasraum kann man zunächst verständlich machen durch den Vergleich zweier charakteristischer Zeitbeträge  $\beta$  und  $\tau$ :

1.)  $\beta$ , die Relaxationszeit der chemischen Gleichgewichtseinstellung, hängt von der Konstanten  $K_p$  des Dissoziationsgleichgewichts



und der Geschwindigkeitskonstanten  $k_R$  der Rekombination nach

$$\beta = \frac{(RT)^2 a}{k_R K_p p} \quad (15)$$

ab, wobei für  $K_p$  gilt:  $K_p = \frac{4 a^2}{1-a^2} \frac{p}{RT} \frac{k_R}{k_D}$ . (16)

2.)  $\tau$ , die mittlere Verweilzeit einer Moleköl in der heißen Zone des logarithmischen Temperaturabfalls um den Draht ist gegeben durch:

$$\tau = \frac{a^2}{2 D} \quad (17)$$

worin  $a$  den Durchmesser der heißen Zone in Drahtnähe bedeutet. Im folgenden wird für  $a$  der zehnfache Drahtdurchmesser ( $a = 1 \text{ mm}$ ) gesetzt. Ist dieser klein gegen die Innenweite der Meßzelle, so liegt die Temperatur im Abstand  $a/2$  vom Draht etwa in der Mitte zwischen Draht- und Wandtemperatur.

Tabelle 5 zeigt Werte für  $\beta$  und  $\tau$  für  $F_2$ ,  $Br_2$  und  $J_2$  bei etwa ähnlichem Dissoziationsgrad. Den Rekombinationskonstanten  $k_R$  für  $J_2$  und  $Br_2$  liegen die Messungen von Rabinowitsch und Mitarb.<sup>67, 68)</sup> zugrunde, vgl. auch<sup>69)</sup>.  $k_R(F_2)$  läßt sich bei Kenntnis der Stoßdurchmesser von Atomen und Molekülen und der Dissoziationsenergie in Analogie zum  $J_2$  und  $Br_2$  berechnen.

Gas	T [°K]	$\alpha$ [%]	$k_R$ [ $\text{cm}^6/\text{mol}^2 \text{ sec}$ ]	D [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]	$\beta \cdot 10^4$ [sec]	$\tau \cdot 10^4$ [sec]
$F_2$	900	4	$1 \cdot 10^{18}$	11,5	20	4,4
$Br_2$	1100	2,4	$1 \cdot 10^{16}$	4,85	5,0	10
$J_2$	900	2,9	$3,3 \cdot 10^{16}$	3,8	0,86	13

Tabelle 5.  $\beta$  und  $\tau$  nach Gl. (15) und (17) für  $F_2$ ,  $Br_2$ ,  $J_2$  bei vergleichbaren Verhältnissen<sup>66)</sup>

Beim Jod ist die Relaxationszeit  $\beta$  klein gegen  $\tau$ , dort sollte im Gasraum überall das chemische Gleichgewicht eingestellt sein und sich in der Wärmeleitung voll auswirken. Beim Brom ist dagegen diese Voraussetzung nur bedingt und beim Fluor nicht gegeben. — Die Wärmeleitfähigkeit dissoziierenden Jod-Dampfes entsprach unter verschiedenen Bedingungen den Erwartungen, d. h. der Gl. (14). Dies war auch beim Brom noch der Fall, wenn ein Platin-Hitzdraht benutzt wurde<sup>69, 70)</sup>.

Für Fluor mußten dagegen Nickel-Drähte verwendet werden, da sich nur diese mit einer dichten  $NiF_3$ -Schicht überziehen, welche sie bei hohen Temperaturen im Gegensatz zu anderen Metallen vor dem Durchfluorieren schützt. Da in diesem Falle kein von der Dissoziation herrührender zusätzlicher Wärmetransport beobachtet werden konnte, ist hier offenbar auch die zweite der oben formulierten Forderungen: Gleichgewichtseinstellung an der festen Oberfläche nicht erfüllt, d. h. die Nickelfluorid-Schicht vermag die  $F_2$ -Dissoziation kaum zu katalysieren. — Zur Beschreibung der katalytischen Aktivität des Nickelfluorids läßt sich der „Akkommodationskoeffizient“  $A_D$  des chemischen Gleichgewichtes benutzen, in Anlehnung an den Gebrauch einer solchen Größe bei der Temperaturerhöhung von Gaspartikeln an festen Oberflächen<sup>70, 71)</sup>. Dieser Koeffizient ist definiert durch:

$$A_D = (T'_D - T_D) / (T_i - T_D) \quad (18)$$

$T_i$  bedeutet hier die Drahttemperatur,  $T_D$  die „chemische“ Temperatur der auf den Draht auftreffenden,  $T'_D$  die „chemische“ Temperatur der vom Draht abfliegenden Teilchen.  $T_D$  wird durch den tatsächlichen Dissoziationsgrad des in unmittelbarer Drahtnähe befindlichen Gases beim Gesamtdruck  $p$  bestimmt:

$$T_D = \frac{\Delta H_D}{R} \cdot \left[ \frac{\Delta S_D}{R} - \ln p - \ln 4 - \ln \left( \frac{a^2}{1-a^2} \right) \right]^{-1} \quad (19)$$

<sup>67)</sup> E. Rabinowitsch, Trans Faraday Soc. 33, 283 [1937].

<sup>68)</sup> E. Rabinowitsch u. W. C. Wood, J. chem. Physics 4, 497 [1936].

<sup>69)</sup> N. Davidson, R. Marshall, A. E. Larsh u. T. Carrington, J. chem. Physics 19, 1311 [1941].

<sup>70)</sup> K. Schäfer, Fortschr. chem. Forsch. 1, 61 [1949].

( $\Delta S_D$  = Dissoziationsentropie). Nur im Falle eingestellten Gleichgewichtes ist  $T_D$  gleich der meßbaren Gastemperatur an der betreffenden Stelle. Ist die Wand katalytisch sehr aktiv, so wird  $T'_D$  gleich  $T_i$  und  $A_D = 1$ , im entgegengesetzten Fall geht  $A_D$  gegen Null.

Bild 10 zeigt neben der gemessenen Wärmeleitfähigkeit des Fluors bei hohen Temperaturen die Ergebnisse entsprechender Berechnungen. Einmal wurde Gl. (14) als gültig, d. h. völlige Akkommodation,  $A_D = 1$ , angenommen (vgl. den rechten Teil von Bild 9), zum andern wurde mit unvollständiger Gleichgewichtseinstellung gerechnet, und zwar mit  $k_R$ -Werten von  $10^{15}$  bzw.  $10^{14}$   $\text{cm}^6/\text{mol}^2\text{sec}$  gepaart mit  $A_D = 10^{-3}$  bzw.  $10^{-4}$ . Das letzte Wertepaar entspricht den Messungen am besten. Auf Grund der Wärmeleitfähigkeit sollte also bei  $1000^\circ\text{K}$  die Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination von Fluor-Atomen bei  $k_R = 10^{14}$   $\text{cm}^6/\text{mol}^2\text{sec}$  liegen und der Akkommodationskoeffizient der Gleichgewichtseinstellung an Nickelfluorid nur  $A_D = 10^{-4}$  betragen.

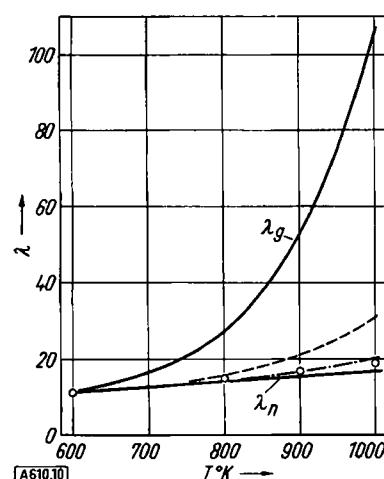


Bild 10. Einfluß der gehemmten Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts auf die gemessene Wärmeleitfähigkeit des Fluors.

o = Meßpunkte; ausgezogene Kurven wie in Bild 9 rechts. - - - gerechnet für unvollständige Gleichgewichtseinstellung mit  $k_R = 10^{15} \text{ cm}^6/\text{mol}^2 \text{ sec}$  und  $A_D = 10^{-3}$ . - - - - dasselbe mit  $k_R = 10^{14} \text{ cm}^6/\text{mol}^2 \text{ sec}$  und  $A_D = 10^{-4}$

$1100^\circ\text{K}$  den Dissoziationsanteil der Wärmeleitfähigkeit auf ein Viertel des Wertes für blanken Platin. Für blanken Platin und Brom-Dampf ergab sich unter diesen Bedingungen  $A_D = 0,2$ , für den mit  $\text{ThF}_4$  überzogenen Draht dagegen nur  $A_D = 0,001$ .

## VII. Zum Verständnis der chemischen Aggressivität des Fluors

Der aggressive Charakter des Fluors beruht zum ersten darauf, daß dieses Halogen mit anderen Elementen die stärksten bekannten Einfachbindungen bildet und zum anderen mit großer Geschwindigkeit reagiert.

Einen Eindruck der Bindungsstärken vermittelt Tabelle 6 an Dissoziationsenergien von  $\text{HX}$ -Verbindungen und mittleren Valenzenergien in  $\text{CX}_4$ - und  $\text{SiX}_4$ -Molekülen.

Dissoziations-energien	Mittlere Valenzenergien von $\text{CX}_4$ - und $\text{SiX}_4$ -Molekülen			
	C-F	C-H	Si-F	Si-H
HF	134,5		110	132
$\text{H}_2$	103,2	C-H	88,2	75,5
HCl	102,1	C-Cl	67	86
HO	100,5	C-Br	54,5	69

Tabelle 6

Dissoziations- und Valenzenergien von Fluor-Bindungen im Vergleich zu anderen Bindungspartnern. Werte in kcal/mol nach<sup>28a</sup>)

Die hohen Energiewerte der Fluor-Bindungen röhren bekanntlich von den erheblichen Ionenanteilen her und von der Resonanz der Ionenstrukturen mit den homöopolaren Valenzzuständen in diesen Bindungen. Ein qualitatives Kennzeichen hierfür ist das Verhältnis  $\mu/re_0$  des elektrischen Bindungsmomentes  $\mu$  zum Produkt Kernabstand  $\times$  Elementarladung; es nimmt in der Reihe  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  zu: 0,114, 0,17, 0,43; ebenso in der Reihe  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ : 0,16, 0,185, 0,23. Ein quantitatives Maß für dieses besondere Verhalten des Fluors bietet der von Pauling geschaffene Begriff der „Elektronegativität“ für die elektronenanziehende Kraft gebundener Atome,

in deren Skala das Fluor an höchster Stelle steht. Durch den neuen niedrigen  $D_0(\text{F}_2)$ -Wert wird der Betrag der Elektronegativität gebundener F-Atome praktisch nicht geändert. — Hervorgerufen wird der auffallend starke Ionencharakter der Fluor-Bindungen durch die besonders dichte und starre Packung der Elektronenhülle des F-Atoms im Verhältnis zu derjenigen der höheren Halogene. Auf Grund eines Vergleichs der Kristallgitterradien, der Polarisierbarkeiten und der Ladungsverteilung in den edelgasähnlichen Elektronenhüllen der betreffenden Ionen wurde hierauf bereits vor einer Reihe von Jahren hingewiesen<sup>21)</sup>. Die abnorm hohe Ionisierungsspannung des F-Atoms (402 kcal/mol), die nur noch von He und Ne übertroffen wird, ist ein weiteres Kennzeichen für die besondere Stabilität seiner Elektronenhülle. Wie die niedrigen Werte der Polarisierbarkeit und des Stoßdurchmessers (im Vergleich zum Kernabstand) zeigen, die aus den Neubestimmungen der Brechzahl und der Zähigkeit von Fluor-Gas erhalten wurden, vgl. S. 705, macht sich die geringe räumliche Ausdehnung und die Starrheit der Elektronenhüllen auch im Verhalten der  $\text{F}_2$ -Moleköl deutlich bemerkbar. Die Fluor-Atome sind daher besonders starke heteropolare Kraftzentren, welche die Elektronenhüllen von Bindungspartnern wie C, Si, Cl u. a. erheblich deformieren, selbst aber, auch durch H als Bindungspartner, nur verhältnismäßig wenig polarisiert werden.

Zur Kontrolle dieser Überlegung wurde für die oben erwähnten Messungen an Brom-Dampf nicht nur blanker Platin-Draht, sondern auch solcher mit einem festhaftenden Überzug aus Thoriumfluorid benutzt<sup>28b)</sup>. Diese Schutzschicht erniedrigte bei 100 Torr und  $1100^\circ\text{K}$  den Dissoziationsanteil der Wärmeleitfähigkeit auf ein Viertel des Wertes für blanken Platin. Für blanken Platin und Brom-Dampf ergab sich unter diesen Bedingungen  $A_D = 0,2$ , für den mit  $\text{ThF}_4$  überzogenen Draht dagegen nur  $A_D = 0,001$ .

Bei der direkten Einlagerung eines zusätzlichen achten Elektrons in die Elektronenhülle des F-Atoms muß die dichte Packung dieser Hülle anscheinend etwas aufgelockert werden, was sich als Abstoßungseffekt auswirkt. Hier dürfte der Schlüssel zum Verständnis der geringen Elektronenaffinität  $A_J^-(\text{F})$  freier F-Atome liegen, die trotz der starken Elektronegativität gebundener F-Atome nur derjenigen des Broms entspricht, vgl. S. 704. — Bei der Bindung zweier F-Atome miteinander spielen die Ionenanteile für die Dissoziationsenergie praktisch keine Rolle, die homöopolaren Anteile andererseits sind infolge der geringen gegenseitigen Überlappung der starren Elektronenhüllen nur verhältnismäßig klein zu erwarten. Einen Eindruck von der Abnahme der Trennungsenergien mit steigender Konzentrierung der Elektronenhüllen liefert folgende Reihe isoelektronischer Systeme<sup>28b)</sup>:

$$D(\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_3) = 88; D(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2) = 60; D(\text{HO} \cdot \text{OH}) = 51,5; \\ D(\text{F} \cdot \text{F}) = 37,4 \text{ (kcal/mol).}$$

Außerdem stehen im  $\text{F}_2$  keine  $\delta$ -Elektronenzustände zur Verfügung, welche durch Hybrid-Anteile die  $\text{F}_2$ -Bindung verstärken könnten. Diese Möglichkeit ist bei den höheren Halogenen grundsätzlich gegeben und trägt evtl. dazu bei, daß die höchste Dissoziationsenergie der symmetrischen Halogenmoleküle nicht beim  $\text{F}_2$ , sondern beim  $\text{Cl}_2$  liegt. — Ein analoger Anstieg in den Elektronenaffinitäten und in den Trennungsenergien von  $\sigma$ -Bindungen scheint, wenn auch weniger ausgeprägt, beim Übergang vom Sauerstoff zum Schwefel vorzuliegen:

$$A_J^-(\text{O}) = 53,5; A_J^-(\text{HO}) = 45; D(\text{HO} \cdot \text{OH}) = 51,5 \\ A_J^-(\text{S}) = 60; A_J^-(\text{HS}) = 60; D(\text{HS} \cdot \text{SH}) = 54 \\ (\text{kcal/mol nach}^{28b}).$$

Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit beim Angriff von Fluor beruht in erster Linie darauf, daß schon bei mäßig hohen Temperaturen verhältnismäßig große thermische Konzentrationen an F-Atomen erreicht werden. Wie Bild 11 auf Grund der Daten von Tabelle 7 zeigt, liegen die Dissoziationsgrade des  $\text{F}_2$  sogar höher als die des Jod-Dampfes. (Zwar ist die Dissoziationsenergie des  $\text{J}_2$  um etwa 2 kcal/mol geringer, doch wird dieser Einfluß

<sup>21)</sup> E. Wicke, Naturwiss. 33, 132 [1946].

T [°K]	C <sub>p</sub> <sup>0</sup> [cal/mol·grd]		(H <sup>0</sup> - H <sub>0</sub> <sup>0</sup> )/T [cal/mol·grd]		S <sup>0</sup> [cal/mol·grd]		D <sub>0</sub> /T [cal/mol·grd]	log <sub>10</sub> K <sub>p</sub> = log <sub>10</sub> p <sub>F</sub> <sup>2</sup> p <sub>F</sub>	α <sub>F<sub>2</sub></sub> (p <sub>F</sub> + p <sub>F<sub>2</sub></sub> = 1 atm)
	F <sub>2</sub>	F	F <sub>2</sub>	F	F <sub>2</sub>	F			
100	6,9568	5,068	6,9499	4,985	40,756	32,132	374,00	-77,28	—
298	7,4870	5,436	7,0785	5,224	48,506	37,933	125,44	-22,15	—
400	7,8947	5,361	7,2363	5,269	50,761	39,521	93,500	-14,98	—
600	8,4204	5,220	7,5528	5,275	54,077	41,663	62,333	- 7,888	5,69·10 <sup>-5</sup>
800	8,7023	5,134	7,8048	5,250	56,542	43,152	46,750	- 4,303	3,53·10 <sup>-3</sup>
1000	8,8716	5,084	8,0053	5,221	58,504	44,292	37,400	- 2,133	4,29·10 <sup>-2</sup>
1200	8,9868	5,053	8,1598	5,196	60,131	45,216	31,167	- 0,677	0,224
1400	9,0737	5,033	8,2842	5,174	61,524	45,993	26,714	+ 0,368	0,607
1600	9,1448	5,019	8,3876	5,155	62,741	46,664	23,375	1,156	0,884
1800	9,2062	5,009	8,4752	5,139	63,821	47,255	20,778	1,773	0,967
2000	9,2617	5,002	8,5512	5,126	64,794	47,782	18,700	2,267	0,989

Tabelle 7. Thermodynamische Funktionen des F<sub>2</sub> und F nach Cole u. Mitarbb.<sup>28</sup> sowie Dissoziationskonstante und Dissoziationsgrad des F<sub>2</sub> mit D<sub>0</sub>(F<sub>2</sub>) = 37,4 kcal/mol

Element	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	(Lit.)	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>
Molmasse	28,02	32,00	38,00	—	70,92	159,8
Umwandlungspkt. [°K]	35,4	43,7	45,6	46	—	—
F <sub>p</sub> [°K]	63,14	54,32	53,54	46	171,6	265,9
K <sub>p</sub> [°K]	77,32	90,2	85,02	46	238,6	331,2
krat. Pkt. [°K]	126,0	154,3	144	49	417	584
Trielpkts.-Druck [Torr]	94,6	1,20	1,66	46	10	45
Krat. Druck [atm]	33,5	49,7	55	49	76	102
Fl. Dichte (am K <sub>p</sub> ) [g/cm <sup>3</sup> ]	0,808	1,143	1,513	52	1,56	2,95
Zweiter Virialkoeff. (0 °C) [cm <sup>3</sup> /mol]	-10	-22	-21	42	-389	—
Brechzahl nr. (fl., Siedepkt.)	1,21	1,22	1,20	35	1,43	1,61
(n <sub>g</sub> -1)·10 <sup>6</sup> (gas) (0 °C, 1 atm, Na <sub>D</sub> )	298	272	214	35	781	1173
Molrefraktion [cm <sup>3</sup> /mol]	4,47	4,06	3,22	35	11,8	17,5
Umwandlungsenthalpie [kcal/mol]	0,051	0,176	0,174	46	—	—
Schmelzenthalpie [kcal/mol]	0,172	0,106	0,122	46	1,53	2,58
Verdampfungsenthalpie (Siedepkt.) [kcal/mol]	1,333	1,629	1,562	46	4,420	7,42
Umwandlungsentropie [cal/mol·grd]	1,45	4,02	3,82	46	—	—
Schmelzentropie [cal/mol·grd]	2,73	1,95	2,28	46	8,91	9,70
Verdampfungsentropie (Siedepkt.) [cal/mol·grd]	17,2	18,1	18,3	46	18,5	22,2
Normalentropie (gas) [cal/mol·grd]	45,767	49,003	48,506	22	53,286	58,639
Oberflächenspannung (Siedepkt.) [dyn/cm]	8,9	13,2	13,6	52	27	33
Eötöös-Konstante	2,00	1,92	2,1	52	2,10	—
Zähligkeit (fl., Siedepkt.) [cP]	0,16	0,22	0,24	52	0,48	0,7
Zähligkeit (gas, 0 °C, 1 atm) [μP]	166	192	218	40	123	146
Wärmeleitfähigkeit (gas, 0 °C, 1 atm)						
·10 <sup>-5</sup> [cal/cm·grd·sec]	5,71	5,83	5,92	64	1,88	1,01
Selbstdiffusionskoeff. (gas, 0 °C, 1 atm) [cm <sup>3</sup> /sec]	0,172	0,175	0,170	40 <sup>1)</sup>	0,071	0,038 <sup>8)</sup>
Sutherland-Konstante [0 °K]	105	125	123	40	351	533
ε <sub>m</sub> /k (nach Gl. (8)) [0 °K]	92	113	112	40	357	410
Stoßdurchmesser (d <sub>0</sub> nach Gl. (10))·10 <sup>-8</sup> [cm]	3,68	3,43	3,37	40	4,12	4,47
Kernabstand·10 <sup>-8</sup> [cm]	1,094	1,207	1,435	45	1,998	2,284
Grundschwingungszahl ω <sub>0</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	2345,1	1568,3	892,1 ± 2 <sup>3)</sup>	14	560,9	322,1
Anharmonizität ω <sub>0</sub> ·x <sub>0</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	14,5	12,1	≈ 16,9	22	4,0	1,07
Dissoziationsenergie (0 °K) [kcal/mol]	225,1	118,0	37,4 ± 1	20 <sup>1)</sup>	57,2	45,4
Elektronenaffinität d. Atome [kcal/mol]	—	53,5	81,2 ± 2	20 <sup>1)</sup>	87	81

Tabelle 8. Physikalisch-chemische Daten des Fluors im Vergleich zu N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und zu Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>

<sup>1)</sup> Im Anschluß an die in der zitierten Arbeit mitgeteilten Ergebnisse berechnet.

<sup>2)</sup> Fiktiver Wert zum Vergleich (Dampfdruck von Br<sub>2</sub> bei 0 °C 66 Torr).

<sup>3)</sup> Raman-Quant, entsprechend ω<sub>0</sub> - ω<sub>0</sub>·x<sub>0</sub>.

durch die höhere Entropie der J<sub>2</sub>-Moleküle gegenüber denen des F<sub>2</sub> überspielt). Die beim Angriff von F-Atomen zu überwindenden Aktivierungsenergien sind sicher nur ge-

ring; da die Stärke der sich bildenden Bindungen die Aktivierungsschwellen herabdrückt. Schließlich ermöglichen auch die geringen Stoßdurchmesser der F<sub>2</sub>-Moleküle sowie der F-Atome und die deshalb verhältnismäßig hohen Diffusionsgeschwindigkeiten (vgl. Tabelle 8: Selbstdiffusionskoeffizient) schnelle Umsätze in der Gasphase und an festen Oberflächen.

Übertroffen wird die Aggressivität des F<sub>2</sub> durch die des ClF, offenbar auf Grund der Wirkungen des Dipolfeldes (Orientierungs- und Adsorptionseffekte), welche den hemmenden Einfluß der höheren Dissoziationsenergie überkompensieren. Als noch aggressiver erweist sich das ClF<sub>3</sub>, welches die reaktionsbeschleunigenden Eigenschaften des F<sub>2</sub> und des ClF in sich vereinigt.

In Tabelle 8 sind die wichtigsten physikalisch-chemischen Daten des Fluors im Vergleich zum N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> sowie zum Cl<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> noch einmal zusammengestellt.

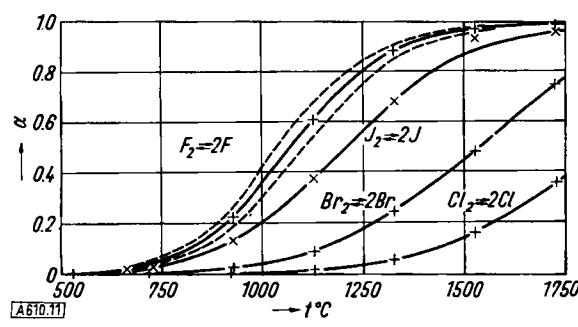


Bild 11

Dissoziationsgrad des Fluors nach Tabelle 7 im Vergleich zu den höheren Halogenen bei einem Gesamtdruck von 1 atm. Gestrichelt beim Fluor die Fehlergrenzen auf Grund der Unsicherheit D<sub>0</sub> (F<sub>2</sub>) = 37,4 ± 1 kcal/mol

Eingeg. am 8. Juni 1954 [A 610]